

聚醚硅油消泡剂的合成工艺及复配研究

陈国平¹, 常贯儒²

(1. 黄山学院 教务处, 安徽 黄山 245041; 2. 黄山学院 化学系, 安徽 黄山 245041)

摘 要:在简要概述了改性聚醚硅油消泡剂的种类和特性的基础上, 综合介绍了聚醚改性有机硅消泡剂合成工艺条件及其乳液复合消泡剂复配过程主要成分选择的一般规律和技巧, 并对聚醚改性有机硅复合消泡剂的消泡机理、失活原理进行综述。

关键词:有机硅; 聚醚; 消泡机理; 失活; 再生

中图分类号:TQ219 **文献标识码:**A **文章编号:**1672-447X(2010)04-0028-04

在工业生产过程中, 会产生许多有害的泡沫, 不仅操作不便, 影响生产和产品的质量, 甚至破坏生产设备, 极大地降低生产能力, 故国内外在许多工业领域都使用消泡技术, 如化工、纺织、印染、造纸、食品、医药、涂料、发酵、纤维合成、金属加工等各个领域。仅在石油行业中, 采油、钻井、油气分离、常减压蒸馏、石油发酵、延迟焦化、芳烃抽提及润滑油加工等过程都需要使用消泡剂。

目前国内外市场上的商品消泡剂品种繁多, 性能各异, 按消泡剂的形式可分为油型、溶液性、乳液型、粉末型和复合型; 按消泡剂的组成可分为聚醚型、有机硅型、非硅型和硅醚混合型; 无论哪种消泡剂, 除了发泡体系的特殊要求外, 均应具有以下性质:^[1-3]

1. 消泡性能好, 用量少;
2. 加到起泡体系中不影响体系的基本性质;
3. 表面张力低于起泡液;
4. 扩散性、渗透性好;
5. 化学性质稳定, 耐热、耐氧化性好;
6. 气体溶解性、透过性好;
7. 不溶于起泡液。

1 聚醚改性硅油消泡剂的特性

甲基硅油作为消泡剂, 具有低表面张力、低水溶性、高活性、低挥发性、化学惰性、无生理毒性等特性, 消泡速度快、抑泡时间长, 适用面广, 但耐高温、耐强碱性弱; 而聚醚类消泡剂, 虽然扩展系数大, 水溶性好, 耐高温、耐强碱, 但消泡速度和抑泡时间都不太理想。近年来, 聚醚改性聚硅氧烷成为国内外研发的热点。通过聚醚接枝或嵌段改性, 发挥出了两种组分的协同性能, 亲水性的聚醚链段赋予自乳化性, 疏水性的聚硅氧烷链段赋予其低表面张力, 降低聚硅氧烷在油体系中的亲和性及溶解度, 增加其水溶性, 不仅提高了消泡和抑泡性能, 还赋予其优良的耐热性、耐酸碱、抗老化、电绝缘、柔软性、无毒无味、储存稳定及使用方便等优点。

2 聚醚改性硅油的合成工艺

聚醚改性聚硅氧烷的合成主要有两种方法, 一种是缩合法制 Si-O-C 型聚醚硅油; 另一种是氢化法制 Si-C 型聚醚硅油。在催化剂的作用下以硅

收稿日期: 2010-06-13

基金项目: 安徽省教育厅自然科学研究重点项目(kj2010A313); 黄山学院自然科学研究项目(2006xkj007)

作者简介: 陈国平(1956-), 安徽黟县人, 黄山学院教授, 硕士, 研究方向为应用化学。

氢加成法制 Si-C 型聚醚硅油为例,探讨了原料聚醚有机硅消泡剂中 Si-O 键不同聚合度、聚醚链段大小及分子结构对消泡剂性能的影响。

2.1 聚醚硅油侧链和端基型的影响

因为聚醚在硅油链段中空间排布不同,聚醚硅油的水溶性、自乳化等性能也会改变,从而影响消泡剂性能,恒定消泡剂配方及聚醚硅油用量,以烯丙基聚氧乙烯醚硅油为例,测定端基侧基对消泡剂性能的影响。受于空间结构的影响,侧链型聚醚有机硅比端基型聚醚有机硅自乳化性能好,可提高聚醚硅油的浊点,改善消泡剂在发泡液中的亲疏性,从而降低消泡剂的消泡、抑泡性能。采用甲基封端烯丙基聚醚的产品较采用未封端烯丙基聚醚的产品具有更低的表面张力和泡沫高度。这是由于端甲基较端羟基具有更低的能量和疏水性能,^[9]且浊点有较大幅度的降低,这一点更有利于实现低温消泡性。

2.2 聚醚结构及链长的影响

聚醚链段中,聚氧丙烯链段(PO)增加会提高共聚物的疏水性,而聚氧乙烯链段(EO)增加会提高其水溶性。聚氧丙烯醚基团的引入,减小了消泡剂体系在起泡液的亲水性,降低了浊点,可改善消泡剂性能。随着聚醚链中 PO 数的增加,消泡和抑泡性能越明显,但乳化越难、稳定性越差,不利于贮存。随着聚 EO 数的增加,消泡及抑泡性能都呈现出下降趋势,这是由于聚氧乙烯醚链段的增加亲水性能,使其浊点上升,不足以保证有足够的亲油性,导致消泡速度急剧下降。又因聚氧乙烯醚链段增加,改变聚醚硅油的表面活性,反而在体系中引起了助泡作用,进而影响其抑泡性能。^[4]因此必须保证共聚物中的疏水部分聚硅氧烷和聚氧丙烯醚有较长的链,亲水部分聚氧乙烯醚的链长不能太长。

2.3 聚醚硅油聚合度、硅油粘度的影响

随聚合度增大,硅氧烷链的增长,其亲油性增强,浊点下降,消泡和抑泡性能均明显改善,尤其当分子质量达到 18000 时,消泡剂的抑泡时间明显增长,但同时聚醚硅油的黏度也在上升,疏水性过强,分散性减弱,且在复配工艺中乳化困难,其产物极不稳定,^[9]消泡性能反而变弱。低黏度甲基硅油消泡性能好,高黏度甲基硅油抑泡性能好,为提高消泡剂抑泡性能,在探索实验的基础上,^[6,7]取黏度 20000mPa·s 的甲基硅油和 5000mPa·s 为宜。

3 聚醚改性硅油的复配及其影响因素分析

由于不同的生泡体系具有不同的性质,每一种消泡剂的适用范围都有一定的局限性。随着新的高活性消泡组分的不断发现,复配组分协同效应研究的不断深入,那些组分结构单一、经济效益较差的消泡剂将逐渐被多功能、高效率的复配型消泡剂取代。纯聚醚改性硅油消泡剂本身具有良好的水溶性和自乳性,不需添加其他表面活性剂也有较好的消泡抑泡性能,但成本过高限制了它在工业生产中的大量使用,通过利用价格低廉的乳化剂、稳定剂和其他类消泡剂与聚醚硅油复配,可改善消泡剂浊点,显著提高消泡、抑泡性能,减少消泡剂用量,降低消泡剂的使用成本,提高企业的经济效益。常见的聚硅氧烷聚醚共聚物复配有多种组合方式,大致可分为以下几类:

1. 共聚物与聚醚的复合;
2. 共聚物与聚硅氧烷复合;
3. 两种或两种以上的共聚物复合;
4. 共聚物与硅膏的复合;
5. 配制成乳液、溶液或固体粉末。

复配实验最主要的依据就是消泡剂消泡时间和抑泡时间的改善,其次还要考虑稳定性、水溶性等性能的改变。以共聚物与硅膏的复配实验为例,研究溶解度、粘度、浊点、乳化剂的亲水亲油值等等,对消泡剂复配工艺及消泡性能的影响。

3.1 粘度及溶解度对消泡剂性能的影响

二甲基硅油也是消泡剂的常用主体成分,其用量及适用粘度的一般规律是起泡液粘度越低,选用的硅油粘度应越高,而粘度大的甲基硅油溶解度小,抑泡时间长,但乳化困难;反之,起泡液粘度越高,选用的硅油粘度越低,易分散于起泡液中起消泡作用,但溶解度大,抑泡时间短。甲基硅油在乳液中的含量也应适中,若用量太低,消泡效果差,若用量太高,则不易乳化。

3.2 二氧化硅及粒径对消泡剂性能的影响

气相二氧化硅(白炭黑)比表面积大,密度小,易分散,未经疏水处理显亲水性,在有机相中难以浸润和分散;经疏水处理后的表面羟基含量减少,聚集倾向减弱,表面自由能降低,由亲水转为疏水,与有机相的浸润性、分散性得到改善。气相法白炭黑常用来增强硅油在起泡体系中的分散能力,增加乳液的稳

定性。^[9]作为刺破泡沫的“针尖”,气相白炭黑分散体的粒径在 10-25 微米之间,便于插入泡沫膜表面,降低插入阻力和泡沫排水的时间,增加消泡剂分散体插入泡沫膜表面的深度,提高破坏油-水-空气膜的能力,加快消泡速度。如果分散体粒径太小,消泡剂分散体与泡沫膜作用加强,导致从泡沫膜排水时间变长,故消泡时间变长,容易引起消泡剂失活,粒径太大则硅油和硅粒容易分离,最终导致消泡性能丧失。

3.3 乳化剂对消泡剂性能的影响

Span、Tween 类乳化剂有着与硅油相似的化学结构,HLB 值(硅油大约为 8-11)相接近,在硅油的乳化上有着广泛的应用。乳化剂的用量也要讲究,如果量太多,虽然稳定性改善,但乳液会过于粘稠,消泡效果下降;若用量太少,则乳液不稳定,易分层。在选择乳化剂时,一般多选用几个 HLB 有一定差别的乳化剂进行复配,效果较采用单一的乳化剂好。

由于聚醚硅油具有自乳化能力,与甲基硅油/改性白炭黑共同作用,增加了乳液的稳定性及其在水中的分散性,能够发挥组分间的协同增效作用,从而使消泡剂的消泡效果明显改善。^[210]研究发现,在一定用量范围内,随加入聚醚硅油量的增加,消泡时间变短,抑泡时间延长。

3.4 浊点对消泡剂性能的影响

在低温下,聚醚链中氧原子与水中氢原子形成氢键,成为亲水的曲折型,也携带着聚硅氧烷链均匀地扩散到水中,类似于溶解状态。而在温度升高时,氢键被破坏,曲折型链转化为锯齿链,失去了亲水性,变为不溶解状态。这种逆溶解性,可以很方便地根据体系所需消泡的温度来选择具有相应浊点的聚硅氧烷聚醚型消泡剂,有力地提高了聚硅氧烷应用性能,还可以用于低温不溶解于水的体系中,用低于其浊点的冷水,将溶解状态的消泡剂冲洗干净。若聚硅氧烷链段与聚醚链段比例固定,提高聚醚链中聚氧丙稀的比例,会减小共聚物在水中的溶解度,降低浊点。

4 消泡机理和失活影响因素

当体系产生大量泡沫后,加入消泡剂,低表面张力的分子立即散布于泡沫表面,快速铺展,形成很薄的双膜层,在表面张力的引导下进一步扩散、渗透,层状入侵,使其膜壁迅速变薄,泡沫同时又受

到周围表面张力大的膜层强力牵引,这样,致使泡沫周围应力失衡,导致“破泡”。不溶于体系的消泡剂分子,再重新进入另一个泡沫膜的表面,如此重复,所有泡沫,全部覆灭。^[19]根据聚硅氧烷消泡剂“桥连-拉伸”和“桥连-反润湿”^[13,14]的消泡机理,消泡剂分散体进入泡沫膜表面形成的铺展硅油膜变为不稳定的油桥是消泡的关键。

消泡与消泡剂失活是一个多因素影响的复杂过程。聚硅氧烷消泡剂在消泡过程中消泡性能逐渐减弱,往往伴随着硅油和疏水的二氧化硅硅粒的分离、硅油组成的改变、消泡剂分散体粒径的变小、铺展油层的消失和白色絮凝物的出现。分析了失活过程中消泡剂分散体粒径大小和分布,泡沫体系的表面张力、插入阻力,硅油铺展层的厚度,对消泡剂失活的原因形成了如下认识。

4.1 消泡剂组成的改变

一般来说,相对分子质量较大的硅油不溶于发泡体系中,但是消泡剂中一些小分子硅油,易被表面活性剂分子增溶,致使消泡剂组成改变,当消泡剂分散体中硅粒质量分数>10%,硅油-硅粒之间的作用力强,硅油铺展油层要“克服”硅粒-硅油之间的结合力,所以其铺展速率会降低,^[19]消泡能力减弱。

4.2 消泡剂分散体粒径的变小

Kozo 和 Denkov 二人研究发现,^[16,17]消泡剂失活的主要原因是消泡过程中消泡剂分散体的粒径变小,使消泡剂分散体与泡沫膜作用加强,导致从泡沫膜排水时间变长,故消泡时间变长。

4.3 硅油消泡剂铺展油层的消失

在泡沫膜上形成的硅油层是消泡的先决条件,但在消泡过程中,消泡剂分散体在泡沫膜上形成的硅油油层会被逐渐地乳化而进入溶液,导致消泡性能降低。可以说,消泡-失活的过程是硅油层在泡沫膜上铺展-油桥形成/乳化的过程。硅油层刚进入泡沫膜表面时,铺展速率大,但伴随着消泡过程的进行硅油不断乳化,铺展速率逐渐降低而形成的油桥减少,当泡沫膜上无铺展硅油油层时消泡剂则失活。

Bergeron 等人^[18]研究发现硅油铺展油层的乳化、消失过程和溶液黏度、表面张力有关,低表面张力(417mN/m)可加快硅油的乳化速度和消泡剂分散体粒径变小的速度。溶液黏度高,则硅油铺展能力和桥连系数大、硅油铺展油层的乳化速度慢、消泡

剂分散体粒径不易变小,但是黏度高不利于消泡剂在泡沫膜上的铺展和分散,因此最佳的消泡能力是在溶液黏度和表面张力二者一定的平衡点出现的。

4.4 硅油和硅粒的分离

聚硅氧烷消泡剂体系中作为活性成分的疏水固体颗粒在与表面活性剂溶液长时间接触时,会从消泡剂分散体中逐渐脱离进入溶液中。这些失去硅粒的消泡剂分散体因插入阻力大而无法进入泡沫膜表面,而一部分已经进入泡沫膜上的硅油分子会被吸附到固体颗粒表面随之进入溶液,使得在泡沫膜上的消泡剂分散体的疏水性下降,亲水性增强,最终导致消泡性能丧失。

在消泡剂的失活过程伴随着一些白色絮凝物的形成,由于絮凝物中二氧化硅含量较高,硅粒和硅油之间的黏合力大,无法释放出能在泡沫膜表面铺展的硅油油层,导致消泡剂组成变化而丧失了消泡能力。失活的消泡剂中加入硅油,消泡活性可再次恢复,这主要是由于消泡剂分散体粒子中的硅油-二氧化硅硅粒比例达到最佳的状态并在泡沫膜上又形成了新的具有高消泡活性的硅油铺展油层。

参考文献:

- [1]李想.有机硅消泡剂的消泡机理及其应用[J].化学工程师, 2009, (1): 47-48.
- [2]胡伟.聚醚改性有伪乙硅消泡剂的合成研究[D].南京:南京林业大学, 2008.
- [3]李莉,李欢玲.纺织用聚醚改性聚硅氧烷消泡剂的研究[J].有机硅材料, 2009, 23(2): 98-102.
- [4]安秋风,郭锐,等.聚醚-b-聚硅氧烷的合成、表征及其在消泡剂中的应用[J].有机硅材料, 2008, 22(6): 344-348.
- [5]安秋风,郭锐,等.聚醚有机硅的合成及其在消泡剂中的应用[J].纺织学报, 2009, 30(6): 90-93.
- [6]李春静,卢义和,等.聚醚改性聚硅氧烷消泡剂的合成及复配[J].河北化工, 2005, (5): 20-23.
- [7]陈晓军,包宏宏,等.耐高温强碱有机硅消泡剂的研制[J].日用化学工业, 2009, 4(39): 230-233.
- [8]黄良仙,安秋风,等.高效乳液型有机硅消泡剂的制备及性能研究[J].陕西科技大学学报, 2009, 27(1): 37-40.
- [9]谢文峰.高效复合有机硅消泡剂的研制[J].化学世界, 1996, (7): 364-367.
- [10]李春静,卢义和,官素芝,等.消泡剂的发展概述[J].四川化工, 2005, 8(6): 20-23.
- [11]周恒.有机硅消泡剂的制备研究[D].无锡:江南大学, 2008.
- [12]赵玉素.有机硅消泡剂的研究及发展[J].浙江化工, 2007, 38(3): 12-15.
- [13]DENKOV N. Mechanism action of mixed solid - liquid antifoams. 2. stability of oil bridges in oam films [J]. Langmuir, 1999, 15(24): 8530-8542.
- [14]左晶,李临生,安秋风,等.聚硅氧烷消泡剂的失活和再生机理[J].日用化学工业, 2005, 35(3): 167-170.
- [15]KRASTANKA G, DENKOV N, et al. Model studies on the mechanism of deactivation (exhaustion) of mixed oil - silica antifoams [J]. Langmuir, 2003, 19(17): 3084-3089.
- [16]KUZU K et al. Mechanisms for antifoaming action in aqueous systems by hydrophobic particles and insoluble liquids [J]. Journal of Colloid and Interface Sci, 1994, 166(1): 225-238.
- [17]DENKOV N. Mechanisms of foam by oil-based antifoams [J]. Langmuir, 2004, 20(22): 9463-9505.
- [18]BERGERON V, COOPER P et al. Polydimethylsiloxane (PDMS)-based antifoams [J]. Journal of Colloids and Surfaces, 1997, 122(3): 103-120.

责任编辑:胡德明

The Synthesis and Compounding of Polysiloxane-polyether Defoaming Agent

Chen Guoping¹, Chang Guanru²

(1. Office of Academic Affairs, Huangshan University, Huangshan 245041, China;

2. Department of Chemistry, Huangshan University, Huangshan 245041, China)

Abstract: Based on a brief overview of the types and characteristics of polyether modified silicone defoamer, the synthesis conditions of polyether modified polysiloxane defoaming agent and the general rules and techniques selecting main components are introduced. Moreover, the deactivation and reactivation mechanism of polysiloxane-polyether antifoamers are reviewed in this paper.

Key words: organosilicon; polyether; defoaming mechanism; deactivation; reactivation

聚醚硅油消泡剂的合成工艺及复配研究

作者:

陈国平, 常贯儒, [Chen Guoping](#), [Chang Guanru](#)

作者单位:

[陈国平, Chen Guoping\(黄山学院, 教务处, 安徽, 黄山, 245041\)](#), [常贯儒, Chang Guanru\(黄山学院, 化学系, 安徽, 黄山, 245041\)](#)

刊名:

[黄山学院学报](#)

英文刊名:

[JOURNAL OF HUANGSHAN UNIVERSITY](#)

年, 卷(期):

2010, 12(5)

被引用次数:

0次

参考文献(18条)

- 李想 [有机硅消泡剂的消泡机理及其应用](#) 2009(1)
- 胡伟 [聚醚改性有伪乙硅消泡剂的合成研究](#) 2008
- 李莉. 李欢玲. 余龙飞. 胡庆莹 [纺织用聚醚改性聚硅氧烷消泡剂的研究](#) 2009(2)
- 安秋风. 郭锟. 李明涛. 黄良仙 [聚醚-b-聚硅氧烷的合成、表征及其在消泡剂中的应用](#) 2008(6)
- 安秋风. 郭锟. 李歌. 李浩 [聚醚有机硅的合成及其在消泡剂中的应用](#) 2009(6)
- 李春静. 卢义和. 宫素芝. 卢妍华. 宋伟. 解振兵. 刘真 [聚醚改性聚硅氧烷消泡剂的合成及复配](#) 2005(5)
- 陈晓军. 包宗宏. 陶刚. 周邢 [耐高温强碱有机硅消泡剂的研制](#) 2009(4)
- 黄良仙. 安秋风. 郭锟. 李歌. 王前进. 李浩 [高效乳液型有机硅消泡剂的制备及性能研究](#) 2009(1)
- 谢文峰 [高效复合有机硅消泡剂的研制](#) 1996(7)
- 李春静. 卢义和. 宫素芝. 宋伟. 解振兵. 刘真. 卢妍华 [消泡剂的发展概述](#) 2005(6)
- 周恒 [有机硅消泡剂的制备研究](#) 2008
- 赵玉索 [有机硅消泡剂的研究及发展](#) 2007(3)
- [DENKOV N Mechanism action of mixed solid-liquid antifoams.2.stability of oil bridges in oam films](#) 1999(24)
- 左晶. 李临生. 安秋风. 张京东 [聚硅氧烷消泡剂的失活和再生机理](#) 2005(3)
- [KRASTANKA G, DENKOV N Model studies on the mechanism of deactivation\(exhaustion\)of mixed oilsilica antifoams](#) 2003(17)
- [KOZO K Mechamsms tor an oaming action in aqueous systema by hydrophobic particles and insoluble liquids](#) 1994(1)
- [DENKOV N Mechanisms of foam by oil-based antifoams](#) 2004(22)
- [BERGERON V. COOPER P Polydimethylsiloxane \(PDMS\)-based antlfoasm](#) 1997(3)

相似文献(10条)

- 期刊论文 [安秋风. 杨刚. 李明涛. 王前进. AN Qiu-feng. YANG Gang. LI Ming-tao. WANG Qian-jin 羧基化聚醚有机硅表面活性剂CPES的合成、表征及性能-精细化工2007, 24\(7\)](#)
 在无溶剂条件下, 制备了一种羧基化聚醚有机硅表面活性剂CPES. 用IR和1HNM R对CPES结构进行了表征, 并对其临界胶束浓度(CMC)、表面张力(γ)、与非离子表面活性剂配伍后的浊点改变及对氨基硅油的乳化性能进行了测定. 结果表明, CPES有良好的表面活性, 其CMC为4 μ mol/L, γ CMC为32.58 mN/m; 与非离子表面活性剂TX-10和AEO-8配伍后, 当w(CPES)分别达到37.5%、50%时, 体系浊点消失; 将其与阳离子氨基硅乳(氮值为0.3、0.6 mmol/g)复配后, 乳液在3 000 r/min离心15 min的条件下稳定, 浊点可提高到100 $^{\circ}$ C以上.
- 学位论文 [杨刚 聚醚有机硅的离子化改性及应用研究](#) 2007
 聚醚有机硅作为表面活性剂, 可显著改变界面性能, 在工农业生产及科学研究方面均有广泛的应用, 但非离子有机硅表面活性剂浊点低、发泡能力差, 在高温高压水相体系使用易破乳、漂油. 所以, 合成具有特殊功能的硅表面活性剂已成为了当前研究的热点. 环氧聚醚硅油可用作织物的防皱、柔软、防污、抗静电后整理剂, 其中环氧基具有很强的反应性, 可与氨基、N-甲基氨基乙醇或N-甲基葡萄糖胺等反应, 得到氨基聚醚改性硅油、糖基聚醚改性硅油或甜菜碱基聚醚改性硅油, 可用于织物的柔软整理、聚氨酯泡沫稳定剂或洗发香波中等. 本文文分别对聚醚硅油(PESO)和环氧聚醚硅油(PEES)进行离子化改性, 合成了羧基化的聚醚有机硅表面活性剂(CPES)和氨基改性的聚醚硅油(APES), 并对其性能和应用进行了系统的研究.
 第一章综述了聚醚有机硅离子化改性的研究进展以及微乳液的制备条件. 系统总结了这些聚醚有机硅离子化改性的合成路线、性能和应用方面的进

展,提出了本课题的研究思路。

第二章合成了羧基化的聚醚有机硅表面活性剂,用IR、 $^1\text{H-NMR}$ 对产物的结构进行了表征,对于表面活性及界面性能等进行了测试。结果表明:CPES有良好的表面活性,其CMC为 $4\times 10^{-6}\text{mol/L}$, γ_{cmc} 为32.58 mN/m;与TX-10和AE08配伍后,当W(CPES)分别达到37.5%、50%时,体系浊点消失。5g/LCPES水溶液对5 $^\circ$ #>机油、D、<4>增溶力分别达到了44.32%和71.4%。CPES与阴、阳离子树脂、助剂相混使用无不良影响。通过原子力显微镜(AFM)观察CPES在模拟介质单晶硅上形貌表明,CPES的膜略显粗糙,但其亲水性较好。

第三章以CPES为主要乳化剂,研究其与阴离子氨基硅油(ASO-1)复配物在织物整理中的应用以及作为添加剂,在洗发香波中的应用:

(1)通过用CPES与氨值为0.3mmol/g、0.6 mmol/g的氨基硅乳(AS-1)进行复配,获得了平均粒径为34nm和36.4nm、透明度高、3000r/min,15min离心下稳定的离子氨基硅微乳液(CPES/AS-1),经其整理的薄棉布,与非离子氨基硅微乳液(AS-1)整理的薄棉布相比,柔软度分别提高了3.1%和6.8%,而且微乳在加热煮沸后,不会产生变浑、破乳或漂油等现象,可用于溢流喷射织物整理。

(2)用CPES与脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸铵盐(AESA)、十二烷基硫酸铵盐(K12A)和椰油酰胺丙基甜菜碱(BS-12)配制了一种香波,通过测试,发现CPES对阴离子表面活性剂具有发泡、稳泡效果,配成的香波,在3000r/min,15min离心下无分层现象,室温下放置15天,也不分层和发霉现象。用其整理的发束,明显具有光滑、柔软和像丝一般的手感。

第四章在Pt催化剂的作用下,利用含氢硅油与烯丙基缩水甘油醚、烯丙基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的硅氢加成反应合成聚醚/环氧硅油中间体。以有机胺吗啉、哌啶、N-乙基哌啶对聚醚/环氧硅油进行改性,制得一系列聚醚/氨基硅油APES,对其进行了结构表征和应用。研究结果表明:以多元胺N-乙基哌啶改性制备的APES柔软性最好,二元胺哌啶次之,一元胺吗啉最差。另外,与聚醚/环氧硅油柔软剂PEES相比,硅质量分数为25.95%、黏度大于10000 mPa·s的哌啶基聚醚硅油能赋予织物更好的柔软、平滑手感及白度,织物静态吸湿性为1 $^\circ$ 81。

3. 期刊论文 [安秋凤, 杨刚, An Qiufeng, Yang Gang 羧基化聚醚有机硅表面活性剂CPES的性能研究 -化工新型材料](#)

2007, 35 (3)

用全自动界面张力仪研究了羧基化聚醚有机硅表面活性剂CPES水溶液的界面张力、临界胶束浓度(CMC)、发泡稳泡性、增溶力以及配伍性等。结果表明,CPES具有良好的表面活性及发泡稳泡性能,其CMC为 $4\times 10^{-6}\text{mol/L}$, γ_{cmc} 为32.58mN/cm, 5g/L CPES水溶液对5#机油的增溶力达到了44.32%,而对八甲基环四硅氧烷D4的增溶力则达到了71.4%。将CPES与非离子表面活性剂复配,有助于改善体系的浊点。而CPES与阴、阳离子树脂、助剂相混使用,无不良影响。

4. 会议论文 [安秋凤, 杨刚, 李明涛, 王前进 羧基化聚醚有机硅表面活性剂CPES的合成、表征及性能](#) 2007

在无溶剂条件下,制备了一种羧基化聚醚有机硅表面活性剂CPES。用红外光谱IR和核磁共振谱 $^1\text{H-NMR}$ 对CPES结构进行了表征,并对其临界胶束浓度(CMC)、表面张力(γ)、与非离子体系配伍后的浊点、改变及对氨基硅油的乳化性能进行了测定。结果表明,CPES有良好的表面活性,其CMC为 $4\times 10^{-6}\text{mol/L}$, γ_{cmc} 为32.58mN/m,与非离子表面活性剂TX-10和AE08配伍后,当W(CPES)分别达到37.5%、50%时,体系浊点消失。将其与阳离子氨基硅乳(氨值为0.3、0.6mmol/g)复配后,乳液在3000r/m $\times$ 15min离心条件下稳定,浊点可提高到100 $^\circ\text{C}$ 以上。

5. 学位论文 [耿红涛 有机硅改性聚醚酯消泡剂的制备及应用研究](#) 2007

本文研究了新型聚醚酯和有机硅改性聚醚酯消泡剂的制备方法,并对其应用进行了深入探讨。

以聚丙二醇(PPG)、聚乙二醇(PEG)、二元酸、脂肪酸为原料,合成了新型聚醚酯消泡剂,得到了最佳合成条件:温度190 $^\circ\text{C}$;反应时间6小时;以对甲苯磺酸作催化剂,用量为0.3%~0.4%。探讨了原料种类、分子量及各原料之间的配比对终产品性能的影响:二元酸、脂肪酸种类和比例对产物性能影响不大,聚丙二醇和聚乙二醇的分子量及其比例关系是决定因素;PEG分子量增大,产品消泡性能下降;PPG分子量减小,产品消泡性能变化不大,但分子量增大,消泡性能则明显下降;PPG/PEG之比以7:3最佳。

以高含氢硅油调聚法制备低含氢硅油,并用所制低含氢硅油对未经终端的聚醚酯进行接枝改性;重点对影响接枝反应的温度、催化剂、反应时间、投料比等因素作了研究,得到了较为合理的试验条件:温度110 $^\circ\text{C}$ 、反应时间10h、催化剂用量0.35%、聚醚酯与含氢硅油的物质的量之比为1:1.2。同时对聚醚酯结构、硅油含氢量等与有机硅改性聚醚酯性能之间的关系进行了深入分析,得出了有关结论:硅油含氢量为0.4%,聚醚酯终端率最高;有机硅改性产物的浊点随硅油含氢量的升高而降低,消泡性能以含氢量为1%的硅油改性产物为最佳;聚醚酯中烷基比例越高,含氢硅油改性后产物的终端率越高,浊点越低;消泡性能以烷基/含氢硅油物质的量之比为5:6时最佳;聚醚酯中PPG/PEG物质的量之比越大,含氢硅油改性产物的浊点越低,而消泡性能以PPG/PEG之比为7:3时最佳。

为进一步降低消泡剂的生产成本,提高其使用时的效费比,采用价格低廉的乳化剂、疏水剂及其他助剂与所制聚醚酯、有机硅改性聚醚酯进行复配,制取了性能优于进口产品的优质消泡剂;并对复配工艺各要素进行了详细、系统的研究;最佳配方为:PPG2000、PEG400、含氢量1%的硅油,己二酸以物质的量之比为7:3:6:5制成的有机硅改性聚醚酯,乳化剂选择SP-60/TW-60组合、HLB值为8.5、用量5%,抑泡树脂用量5%,液态炔A用量20%,液态炔B用量10%,疏水剂用量15%~20%。

对消泡剂的投加浓度、适用环境等作了相关应用研究,结论为:消泡剂适用的起泡体系较广,阴离子、两性离子、非离子型起泡液均可使用,适用PH值范围可从酸性至弱碱性,适宜加入量为(以占起泡体系的体积分数计):聚醚酯消泡剂9~10%,有机硅改性聚醚酯消泡剂6%,复配消泡剂3%。

本文的研究结果不仅仅是合成了国内未有的新型消泡剂,其更深远的意义在于揭示了结构与性能之间的关系,为进一步发展适合特定环境的消泡剂奠定了基础。

6. 期刊论文 [李小瑞, 苏继敏, 王海花, 费贵强, Li Xiaorui, Su Jimin, Wang Haihua, Fei Guiqiang 聚醚改性有机硅表面活性剂的制备及其有机硅乳液的性能 -化工新型材料](#) 2009, 37 (4)

以含氢硅油(PHMS)、烯丙基聚醚(PE)为原料,氯铂酸-异丙醇为催化剂制备聚醚改性有机硅(PMS)表面活性剂;考察了其对于不同黏度二甲基硅油(PDMS)的乳化性能;并利用红外光谱、全自动界面张力仪等对其进行表征。通过正交试验确定合成的较佳条件为: $m(\text{PE})/m(\text{PHMS})=1$ 、90 $^\circ\text{C}$ 反应5h、催化剂用量(Pt)2.0 $\times 10^{-3}\%$,该条件下PHMS的反应转化率高达93.5%。PMS的临界胶束浓度(CMC)为8.5 $\times 10^{-6}\text{mol/L}$,表面张力 γ_{CMC} 为29.5mN/m,对二甲基硅油具有优良的乳化作用。所制有机硅乳液(SAF)对十二烷基硫酸钠起泡体系具有良好的消抑泡性能,且在10~90 $^\circ\text{C}$ 温度范围、酸碱条件下,均可持续保持消抑泡活性。

7. 期刊论文 [李小童, 姜娜, 尚丙坤, 张杰 建筑密封胶用有机硅改性聚醚的研究进展 -聚氨酯工业](#) 2004, 19 (4)

简要介绍了有机硅改性聚醚建筑密封胶的发展历史、应用领域、性能特点等,重点介绍了有机硅改性聚醚的合成工艺尤其是端烯丙基聚醚的合成方法。

8. 学位论文 [李晓霞 环氧乙烷环氧丙烷共聚醚大单体的合成及其与有机硅的接枝](#) 2002

该论文对DMC催化体系下环氧乙烷环氧丙烷共合成端烯丙基聚醚进行了研究,并初步探讨了氯铂酸催化体系下各种因素对聚醚和有机硅接枝反应的影响。着重考察了端烷基、有机硅含氢量、聚醚和有机硅的加料方式、催化剂浓度、聚醚的分子量、反应温度对硅氢化反应的影响以及链结构对表面张力的影响。结果表明,在我们设计的硅氢化反应条件下,烷基对硅氢化反应影响甚微;接枝温度为100 $\pm 5^\circ\text{C}$ 、催化剂浓度为30ppm;最佳加料方式为滴加有机硅,采用本体聚合;合成过程中产物分子量可调。

9. 期刊论文 [蒋华麟, 陈萍华, 邓锋杰, 钟劲茅, 周韦 二甲胺聚醚改性有机硅表面活性剂的合成 -有机硅材料](#)

2006, 20 (1)

以不饱和的聚醚和环氧氯丙烷为原料,合成出环氧不饱和聚醚;再与低含氢硅油进行硅氢加成反应,合成出环氧聚醚改性聚甲基硅氧烷;接着用二甲胺对环氧基开环,得到二甲胺聚醚改性有机硅表面活性剂,研究了硅氢加成反应条件对含氢硅油转化率的影响。用IR谱图表征了关键中间体及产物的结构、测定了产物的表面特性。硅氢加成反应的最佳工艺为:反应温度75 $^\circ\text{C}$ 、反应时间5 h、聚醚中的CC键与含氢硅油中的SiH基的量之比为1.1:1.0;二甲胺聚醚改性有机硅表面活性剂的表面张力为21.4 mN/m,在农药螯洗净水溶液中的临界胶束质量分数为3%,在临界胶束浓度下螯洗净水溶液的表面张力值为24.8 mN/m,能大幅降低农药的表面张力(降幅达24%);从亲水亲油平衡(HLB)值看,二甲胺聚醚改性有机硅表面活性剂的亲油性稍强于亲水性,且HLB值在一定范围

内随着pH值的降低而提高.

10. 期刊论文 [黄良仙](#). [杨军胜](#). [吕博](#). [李歌](#). [安秋凤](#). [HUANG Liang-xian](#). [YANG Jun-sheng](#). [LU Bo](#). [LI Ge](#). [AN Qiu-feng](#)

[氨基聚醚有机硅表面活性剂的研究进展](#) - [日用化学品科学](#)2008, 31 (9)

着重叙述了近年来开发的一类新型有机硅表面活性剂—氨基聚醚有机硅的制备方法. 氨基聚醚有机硅因分子中同时含有氨基和聚醚基, 因此兼有氨基硅油和聚醚硅油的双重性质, 从而使其具有链段柔顺、表面张力低, 且具有反应性和亲水性等特点. 介绍了氨基聚醚有机硅在日化产品、织物整理、制浆造纸和农药助剂等方面的应用情况, 并对其应用前景进行了展望.

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_hsxyxb201005010.aspx

授权使用: 黄山学院学报(qkhsxy), 授权号: 0e812560-43e3-47fc-81e3-9ebd00b848ac

下载时间: 2011年4月6日